

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-127725

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/14	L T B			
C 0 8 K 5/04	K A M			
5/07	K A Q			
5/098	K A R			
5/11	K A T			

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-279398

(22) 出願日 平成6年(1994)11月14日

(31) 優先権主張番号 特願平6-216102

(32) 優先日 平6(1994)9月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 網屋 毅之

和歌山県和歌山市弘西674番地の71

(72) 発明者 宮永 清一

和歌山県和歌山市湊1番地の1

(72) 発明者 花田 洋子

和歌山県和歌山市弘西643番地の16

(74) 代理人 弁理士 羽島 修

(54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 過酸化水素やL-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種が存在する水溶液又は水分存在下においても、高吸水性樹脂が分解/劣化せずに安定に存在し得、生体系に対する安全性が高い高吸水性樹脂組成物の提供。

【構成】 Cuイオンとキレートを形成し得る部位を有し且つ25℃の生理食塩水中におけるCu塩の溶解度が0.01重量%以下であるキレート剤化合物(A)と高吸水性樹脂(B)とを含んで成り、該キレート剤化合物(A)の含有割合が、該高吸水性樹脂(B)100重量部に対して0.0001~30重量部である、高吸水性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Cu イオンとキレートを形成し得る部位を有し且つ 25℃の生理食塩水中における Cu 塩の溶解度が 0.01 重量%以下であるキレート剤化合物 (A) と高吸水性樹脂 (B) とを含んで成り、該キレート剤化合物 (A) の含有割合が、該高吸水性樹脂 (B) 100 重量部に対して 0.0001～30 重量部である、高吸水性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記キレート剤化合物 (A) の、Cu²⁺ イオンとの 25℃におけるキレート安定度定数の常用対数値 (pKCu) が 3 以上である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 衛生用品における吸水性物質として用いる、請求項 1 又は請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】 前記キレート剤化合物 (A) が、炭素原子数 6 以上の飽和又は不飽和炭化水素基からなる疎水部と、カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基及びリン酸基から成る群から選択される少なくとも 1 つの基を有する親水部とからなる、請求項 1～3 の何れかに記載の組成物。

【請求項 5】 前記キレート剤化合物 (A) が、多価カルボン酸誘導体、ヒドロキシカルボン酸誘導体、イミノジ酢酸誘導体、有機酸アミド誘導体、N-アシル化アミノ酸誘導体、リン酸エステル誘導体、ホスホン酸誘導体又は多価ホスホン酸誘導体である、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】 前記キレート剤化合物 (A) が、クエン酸モノアルキルアミド、クエン酸モノアルケニルアミド、クエン酸モノアルキルエステル、クエン酸モノアルケニルエステル、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸、N-アシル化グルタミン酸、N-アシル化アスパラギン酸、N-アルキル-N'-カルボンキシメチルアスパラギン酸、N-アルケニル-N'-カルボンキシメチルアスパラギン酸、モノアルキルリン酸エステル、モノアルケニルリン酸エステル又はそれらのアルカリ金属塩若しくはアルカリ土類金属塩である、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】 前記キレート剤化合物 (A) がβ-ジケトン誘導体である、請求項 1～3 の何れかに記載の組成物。

【請求項 8】 前記キレート剤化合物 (A) がトロポロン誘導体である、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 9】 前記高吸水性樹脂が、カルボキシル基若しくはその塩を有する高分子化合物の部分架橋体又は多糖類の部分架橋体である、請求項 1～8 の何れかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高吸水性樹脂の安定性が向上した高吸水性樹脂組成物に関するものであり、更

に詳しくは、高吸水性樹脂が水性液体又は尿、経血若しくは汗等の体液などを吸収した含水状態でも分解/劣化することのない高吸水性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】高吸水性樹脂は、衛生用品分野では、幼児用、大人用若しくは失禁者用の使い捨ておむつ又は婦人用の生理ナプキン等の吸収性物品として使用されており、農園芸分野では、保水剤等として使用されており、更には土木建築分野では、汚泥の凝固剤、結露防止剤又は止水剤等として幅広く使用されている。かかる高吸水性樹脂を構成する水溶性高分子は、過酸化水素や L-アスコルビン酸又はその塩のようなラジカル発生種の共存下では、経時的に分子量が低下し、劣化するという問題があることが知られている。

【0003】尿、経血又は汗等の体液中には、L-アスコルビン酸又はその塩が存在するが、かかる体液を吸収した紙おむつや生理用ナプキン中の高吸水性樹脂においては、L-アスコルビン酸又はその塩から発生するラジカル種によって該高吸水性樹脂が経時的に劣化、分解するので、該高吸水性樹脂の体液保持能力が低下することが、特に重大な問題となっている。

【0004】また、上記ラジカル発生種による高吸水性樹脂の分解反応は含水状態下、特に空気雰囲気下で 2 種以上の酸化数をとり得る鉄や銅などの遷移金属イオンが共存する水溶液中又は含水状態下で顕著である。

【0005】この理由は、例えば、L. Am. Chem. Soc., 89, No. 16, 4176 (1967) や Carbohydrate Research, 4, 63 (1967) に記載されているように、微量の鉄や銅のような遷移金属イオンが触媒となって、過酸化水素や L-アスコルビン酸又はその塩の分解反応 (ラジカル発生反応) が著しく促進されるためである。

【0006】かかる遷移金属イオンは、高吸水性樹脂と過酸化水素又は L-アスコルビン酸若しくはその塩のようなラジカル発生種とが共存する条件下に意図的に又は第三成分として添加されることもあるが、そのような場合以外、例えば該遷移金属イオンが水や試薬中に不純物として痕跡量含まれる場合であっても、該高吸水性樹脂の高分子鎖を経時的に分解し得る十分な触媒能を有することが知られている (例えば、Free Radical Research Communications, 1, No. 6, 349 (1986) を参照されたい)。

【0007】高吸水性樹脂の分解/劣化を抑制するための手法として、1) 該高吸水性樹脂を減圧下に密封又は窒素雰囲気下に密封することによって空気 (特に酸素) との接触を避ける、2) 高度に精製された水及び原料を使用することによって該高吸水性樹脂中に金属イオンが混入することを抑える、3) 該高吸水性樹脂中に酸化防止剤あるいは還元剤を添加する、4) 該高吸水性樹脂中

に蛋白や酵素等を添加する、5) 該高吸水性樹脂中にクエン酸、(ポリ)リン酸若しくはその塩又はエチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)若しくはその塩などの金属キレート剤を添加する等の手法が広く用いられている。

【0008】しかしながら、上記1)及び2)の手法は高吸水性樹脂の使用目的によっては、実際上不可能であることが多い。また上記3)、4)及び5)の如き既存の添加剤を添加する手法は、高吸水性樹脂の分解/劣化を抑制するものの、その効果は必ずしも十分でない。そして、効果発現のためには上記添加剤を大量に添加しなければならなかったり、非常に強力な作用を及ぼす添加剤を使用しなければならない場合が多い。かかる状況下では、高吸水性樹脂の本来の物性や機能が著しく損なわれるという問題があり、また、高吸水性樹脂を含有して成る系が人体や動植物と直接接して使用される際には生体系へ悪影響を及ぼすことが問題となる。

【0009】実際、高吸水性樹脂の分解/劣化を抑制する方法が種々提案されており、例えば、特開昭63-272349号公報、特公平5-34383号公報、特開平2-255804号公報、特開平3-179008号公報では、含硫黄還元剤、含酸素還元性無機塩、水溶性連鎖移動剤等の添加剤を用いる方法が提案されているが、これらの添加剤は、悪臭を発生する、刺激/アレルギー誘因物質であることが懸念され、人体との接触が起こり得る条件下では実際の使用に際しては安全性に対する十分な注意が必要である。そのため、より一層安全性の高い添加剤が切望されている。

【0010】従って、本発明の目的は、過酸化水素やL-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種が存在する水溶液又は水分存在下においても、高吸水性樹脂が分解/劣化せずに安定に存在し得、生体系に対する安全性が高い高吸水性樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、過酸化水素やL-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種の分解反応(ラジカル発生反応)の触媒として働く遷移金属イオンを、キレートにして水に不溶化することにより、該遷移金属イオンを完全に封鎖することで、ラジカル発生種のラジカル発生反応を抑制し、吸水状態にある高吸水性樹脂を安定化させ得ることを知見した。

【0012】本発明は上記知見に基づきなされたものであり、Cuイオンとキレートを形成し得る部位を有し且つ25℃の生理食塩水中におけるCu塩の溶解度が0.01重量%以下であるキレート剤化合物(A)と高吸水性樹脂(B)とを含んで成り、該キレート剤化合物

(A)の含有割合が、該高吸水性樹脂(B)100重量部に対して0.0001~30重量部である、高吸水性樹脂組成物を提供することにより、上記目的を達成した

ものである。本発明の高吸水性樹脂組成物は、使用する高吸水性樹脂の種類にもよるが、アスコルビン酸等のラジカル発生種を含有する化粧品や食品添加物と併用する場合に有効に用いられる。特に、本発明の高吸水性樹脂組成物は、衛生用品における吸収性物質として好適に用いられる。以下、本発明の高吸水性樹脂組成物を詳細に説明する。

【0013】本発明において用いられる高吸水性樹脂(B)に特に制限はなく、例えば、ポリアクリル酸塩架橋体、ポリ(ビニルアルコール/アクリル酸塩)共重合体架橋体、澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体(架橋体)及びポリビニルアルコール-ポリ無水マレイン酸塩グラフト共重合体架橋体のようなカルボキシル基又はその塩を有する高分子化合物の部分架橋体や、カルボキシメチルセルロース塩架橋体のような多糖類の部分架橋体が挙げられる。特に吸水性能の点からは、ポリアクリル酸塩架橋体又は澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体(架橋体)を用いることが好ましく、就中ポリアクリル酸塩架橋体を用いることが最も好ましい。なお、これらの高吸水性樹脂(B)は、各々単独で使用してもよく又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0014】なお、上記高吸水性樹脂において、「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩等が挙げられる。ここで、上記高吸水性樹脂の中和度は、該高吸水性樹脂中の酸基のモル数に基づいて0.01%~100%であり、好ましくは1%~99%であり、更に好ましくは40%~95%である。

【0015】本発明において用いられるキレート剤化合物(A)は、Cuイオンとキレートを形成し得る部位を有し且つ25℃の生理食塩水中におけるCu塩の溶解度が0.01重量%以下である。ここで、「Cuイオンとキレートを形成し得る部位」とは、一般に錯体化学の分野で配位子として作用すると考えられているような化合物中において、金属イオンと配位結合を形成し得る配位座を意味する。また、本発明における「溶解度」とは、25℃において生理食塩水に上記キレート剤化合物のCu塩を添加し、30分間攪拌しながら溶解させた後に、溶液が透明となるような該キレート剤化合物のCu塩の最大添加量(重量)を溶液の重量で除した濃度(重量%)を意味する。上記キレート剤化合物(A)は、従来高吸水性樹脂の安定化剤として用いられてきた添加剤に比べ安全性が高く、且つ、該添加剤と同等以上の高吸水性樹脂の安定化効果を有するものである。

【0016】本発明の高吸水性樹脂組成物における上記キレート剤化合物(A)の含有割合は、上記高吸水性樹脂100重量部に対して0.0001~30重量部であることが好ましく、更に好ましくは0.001~10重量部であり、特に好ましくは0.01~5重量部である。上記割合が0.0001未満では添加の効果がな

10

20

30

40

50

く、また、上記割合が30重量部を超えて用いても効果の向上がなく、しかも高吸水性樹脂の物性等を損なう傾向にあるので上記範囲内とするのが好ましい。

【0017】上記キレート剤化合物(A)は、 Cu^{2+} イオンとのキレート安定度定数の常用対数値(以下、「 pKCu 」ともいう)が25℃において約3以上であることが特に好ましい。 pKCu がこれ未満では、高吸水性樹脂の安定化剤としての性能が不十分な場合があるため、上記の値以上とするのが好ましい。

【0018】また、本発明において用いられるキレート剤化合物(A)は、下記の3つの群から選択されることが好ましい。

(1)第1の群:炭素原子数6~30の飽和又は不飽和炭化水素基からなる疎水部と、カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基及びリン酸基から成る群から選択される少なくとも1つの基を有する親水部とからなる化合物。

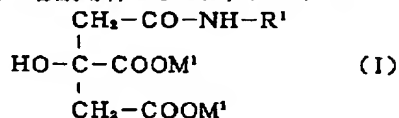
(2)第2の群: β -ジケトン誘導体。

(3)第3の群:トロポロン誘導体。

本発明においては、上記3つの群のうちの何れか1つの群から選択される化合物の1種又は2種以上を用いることができ、また、上記3つの群のうちの少なくとも2つの群からそれぞれ選択される化合物の1種又は2種以上を組み合わせて用いることもできる。更に、これら3つの群から選択されるキレート剤化合物(A)の pKCu が約3以上であることもまた好ましい。

【0019】上記第1の群に属するキレート剤化合物(A)は、炭素原子数6~30(好ましくは12~22)の飽和又は不飽和炭化水素基からなる疎水部と、カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基及びリン酸基から成る群から選択される少なくとも1つの基を有する親水部とからなる。飽和炭化水素基としては、直鎖若しくは分枝アルキル基又はシクロアルキル基等が挙げられ、不飽和炭化水素基としては、直鎖若しくは分枝アルケニル基又はフェニル基等が挙げられる。そのような基を有するキレート剤化合物(A)としては、例えば、多価カルボン酸誘導体、ヒドロキシカルボン酸誘導体、イミノジ酢酸誘導体、有機酸アミド誘導体、N-アシル化アミノ酸誘導体、リン酸エステル誘導体、ホスホン酸誘導体及び多価ホスホン酸誘導体並びにそれらのアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩等が挙げられるが、これらの例示に限定されるものではない。

【0020】多価カルボン酸誘導体としては、アルキル*



(式中、 R^1 は炭素原子数6~30のアルキル基又はアルケニル基を表し、 M^1 は同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0024】上記クエン酸モノアルキルアミド及びクエ

*マロン酸及びアルケニルマロン酸並びにそれらの塩等を挙げる事ができる。ヒドロキシカルボン酸誘導体としては、クエン酸モノアルキルエステル及びクエン酸モノアルケニルエステル並びにそれらの塩等を挙げる事ができる。イミノジ酢酸誘導体としては、N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸及びN-アルケニル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸並びにそれらの塩等を挙げる事ができる。有機酸アミド誘導体としては、クエン酸モノアルキルアミド及びクエン酸モノアルケニルアミド並びにそれらの塩等を挙げる事ができる。N-アシル化アミノ酸誘導体としては、N-アシル化グルタミン酸及びN-アシル化アスパラギン酸並びにそれらの塩等を挙げる事ができる。リン酸エステル誘導体としては、モノアルキルリン酸エステル及びモノアルケニルリン酸エステル並びにそれらの塩等を挙げる事ができる。ホスホン酸誘導体としては、アルキルホスホン酸及びアルケニルホスホン酸並びにそれらの塩やフェニルホスホン酸及びその塩等を挙げる事ができる。そして、多価ホスホン酸誘導体としては、アルキレンビス(ニトリロジメチレン)テトラホスホン酸及びその塩等を挙げる事ができる。

【0021】これらのうち、就中クエン酸モノアルキルアミド及びクエン酸モノアルケニルアミド並びにそれらの塩、クエン酸モノアルキルエステル及びクエン酸モノアルケニルエステル並びにそれらの塩、アルキルマロン酸及びアルケニルマロン酸並びにそれらの塩、N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸及びN-アルケニル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸並びにそれらの塩、N-アシル化グルタミン酸並びにそれらの塩、モノアルキルリン酸エステル及びモノアルケニルリン酸エステル並びにそれらの塩がキレート剤化合物として好ましく用いられ、特に、クエン酸モノアルキルアミド及びクエン酸モノアルケニルアミド並びにそれらの塩、クエン酸モノアルキルエステル及びクエン酸モノアルケニルエステル並びにそれらの塩等のクエン酸誘導体は、高吸水性樹脂の安定化効果が高いので一層好ましい。

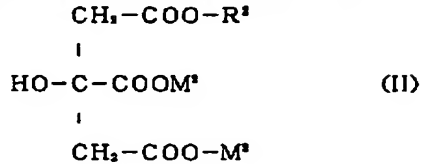
【0022】上記クエン酸モノアルキルアミド及びクエン酸モノアルケニルアミド並びにそれらの塩は、好ましくは下記一般式(I)で表される。

【0023】

【化1】

ン酸モノアルケニルアミド並びにそれらの塩は、公知の

方法によって合成することができる。例えば、アミンとクエン酸の脱水縮合を完全に行わせしめて得られるイミンを加水分解、中和して得られる。一般式 (I) における R^1 の炭素原子数を適切に選ぶことにより目的にあったクエン酸モノアルキルアミド及びクエン酸モノアルケニルアミド並びにそれらの塩を得ることができるが、 R^1 の炭素原子数が30を超えると水溶性が著しく悪くなり、 R^1 の炭素原子数が6未満であると高吸水性樹脂の*



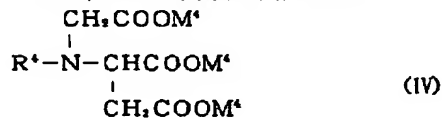
(式中、 R^1 は炭素原子数6～30のアルキル基又はアルケニル基を表し、 M^2 は同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0027】上記クエン酸モノアルキルエステル及びクエン酸モノアルケニルエステル並びにそれらの塩は公知の方法によって合成することができる。例えば、アルコールとクエン酸の脱水縮合により得られる。一般式 (II) における R^2 の炭素原子数を適切に選ぶことにより目的にあったクエン酸モノアルキルエステル及びクエン酸モノアルケニルエステル並びにそれらの塩を得ることができるが、 R^2 の炭素原子数が30を超えると水溶性が著*



(式中、 R^2 は炭素原子数6～30のアルキル基又はアルケニル基を表し、 M^1 は同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0030】上記アルキルマロン酸及びアルケニルマロン酸並びにそれらの塩は公知の方法によって合成することができる。例えば、 α -オレフィンをマロン酸メチル又はマロン酸エチルに付加せしめてアルキルマロン酸メチル又はアルキルマロン酸エチルを得、次いでこれを加水分解し、中和して得られる。一般式 (III) における R^3 の炭素原子数を適切に選ぶことにより目的にあったアルキルマロン酸及びアルケニルマロン酸並びにそれらの塩を得ることができるが、 R^3 の炭素原子数が30を超えると水溶性が著しく悪くなり、 R^3 の炭素原子数が6★



(式中、 R^3 は炭素原子数6～30のアルキル基又はアルケニル基を表し、 M^4 は同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0033】上記N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸及びN-アルケニル-N'-カルボキ

*安定化剤としての性能が落ちる。 R^1 の炭素原子数は、更に好ましくは12～22である。

【0025】上記クエン酸モノアルキルエステル及びクエン酸モノアルケニルエステル並びにそれらの塩は、好ましくは下記一般式 (II) で表される。

【0026】

【化2】

※しく悪くなり、 R^2 の炭素原子数が6未満であると高吸水性樹脂の安定化剤としての性能が落ちる。 R^2 の炭素原子数は、更に好ましくは12～22である。

【0028】上記アルキルマロン酸及びアルケニルマロン酸並びにそれらの塩は、好ましくは下記一般式 (III) で表される。

【0029】

【化3】

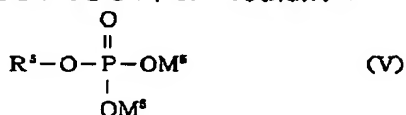
★未満であると高吸水性樹脂の安定化剤としての性能が落ちる。 R^3 の炭素原子数は、更に好ましくは12～22である。

【0031】上記N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸及びN-アルケニル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸並びにそれらの塩は、好ましくは下記一般式 (IV) で表される。

【0032】

【化4】

シメチルアスパラギン酸並びにそれらの塩は公知の方法によって合成することができる。例えば、アミンをマレイン酸に付加せしめて得られるアルキルアミノコハク酸をカルボキシメチルクロリドでカルボキシメチル化し、中和して得られる。一般式 (IV) における R' の炭素原子数を適切に選ぶことにより目的にあった N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸及び N-アルケニル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸並びにそれらの塩を得ることができるが、R' の炭素原子*



(式中、R^sは炭素原子数6〜30のアルキル基又はアルケニル基を表し、M^sは同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0036】上記モノアルキルリン酸エステル及びモノアルケニルリン酸エステル並びにそれらの塩は公知の方法によって合成することができる。例えば、五酸化リン、オキシ塩化リン又はポリリン酸などにより、アルコ

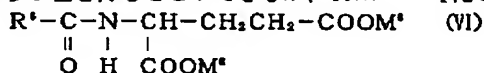
*数が30を超えると水溶性が著しく悪くなり、R' の炭素原子数が6未満であると高吸水性樹脂の安定化剤としての性能が落ちる。R' の炭素原子数は、更に好ましくは12〜22である。

【0034】上記モノアルキルリン酸エステル及びモノアルケニルリン酸エステル並びにそれらの塩は好ましくは下記一般式 (V) で表される。

【0035】

【化5】

ールをリン酸化せしめて得られる。一般式 (V) における R' の炭素原子数を適切に選ぶことにより目的にあったモノアルキルリン酸エステル及びモノアルケニルリン酸エステル並びにそれらの塩を得ることができるが、R*



(式中、R^s-CO-は炭素原子数6〜30のアシル基を表し、M^sは同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、トリエタノールアンモニウムイオン又は水素を表す。)

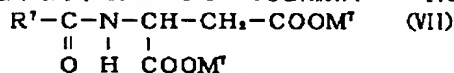
【0039】上記N-アシル化グルタミン酸並びにそれらの塩は公知の方法によって合成することができるが、市販品としても入手できる。一般式 (VI) における R^s-CO-の炭素原子数を適切に選ぶことにより目的にあったN-アシル化グルタミン酸並びにそれらの塩を得ることができるが、R^s-CO-の炭素原子数が30を超

※' の炭素原子数が30を超えると水溶性が著しく悪くなり、R' の炭素原子数が6未満であると高吸水性樹脂の安定化剤としての性能が落ちる。R' の炭素原子数は、更に好ましくは12〜22である。

【0037】上記N-アシル化グルタミン酸並びにそれらの塩は好ましくは下記一般式 (VI) で表される。

【0038】

【化6】



(式中、R^s-CO-は炭素原子数6〜30のアシル基を表し、M^sは同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、トリエタノールアンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0042】上記N-アシル化アスパラギン酸並びにそれらの塩は公知の方法によって合成することができるが、市販品としても入手できる。一般式 (VII) における R^s-CO-の炭素原子数を適切に選ぶことにより目的にあったN-アシル化アスパラギン酸並びにそれらの塩を得ることができるが、R^s-CO-の炭素原子数が30を超えると水溶性が著しく悪くなり、R^s-CO-の

★原子数が6未満であると高吸水性樹脂の安定化剤としての性能が落ちる。R^s-CO-の炭素原子数は、更に好ましくは12〜22である。

【0040】上記N-アシル化アスパラギン酸並びにそれらの塩は好ましくは下記一般式 (VII) で表される。

【0041】

【化7】

炭素原子数が6未満であると高吸水性樹脂の安定化剤としての性能が落ちる。R^s-CO-の炭素原子数は、更に好ましくは12〜22である。

【0043】上記第1の群に属するキレート剤化合物 (A) は、従来高吸水性樹脂の安定化剤として用いられてきた添加剤に比べ安全性が高く、かつ高吸水性樹脂に対する分解/劣化抑止能が高いものである。なお、上記

第1の群に属するキレート剤化合物(A)は各々単独で使用してもよい又は2種以上を併用してもよい。

【0044】上記の第2の群に属するβ-ジケトン誘導体は、Cuイオンとキレート形成が可能であり且つ25℃の生理食塩水中におけるCu塩の生理食塩水への溶解度が0.01重量%以下である化合物である。そして、上記β-ジケトン誘導体は、従来高吸水性樹脂の安定化剤として用いられてきた添加剤に比べ安全性が高く、かつ高吸水性樹脂に対する分解/劣化抑止能が高いものである。

【0045】そのような化合物としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン、フロイルアセトン、ベンゾイルフロイルメタン、4-ヒドロキシベンゾイルアセトン、4-tert-ブチル-4'-ヒドロキシジベンゾイルメタン、4-ヒドロキシベンゾイルメタン-tert-ブチルケトン、4-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシジベンゾイルメタン等の化合物が挙げられるが、これらの例示に限定されるものではない。また、これらのうち、就中アセチルアセトン、4-ヒドロキシベンゾイルアセトン、4-ヒドロキシベンゾイルメタン-tert-ブチルケトンが好ましく用いられる。上記第2の群に属するこれらのβ-ジケトン誘導体は、各々単独で使用してもよく又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0046】上記の第3の群に属するトロポロン誘導体は、Cuイオンとキレート形成が可能であり且つ25℃の生理食塩水中におけるCu塩の生理食塩水への溶解度が0.01重量%以下である。かかるトロポロン誘導体は、ある種の樹木に見出される天然物であり、高濃度で人体や動物等に接触させても重大な影響を及ぼすことがなく、安全性の高いものである。そして、高吸水性樹脂を安定化する(分解/劣化を防止する)ために上記トロポロン誘導体を使用することはこれまで知られておらず、特に上記トロポロン誘導体を含んで成る高吸水性樹脂組成物を吸収性物品等の衛生用品の吸水性物質として使用することはこれまで知られていなかった。かかるトロポロン誘導体は、従来高吸水性樹脂の安定化剤として用いられてきた添加剤に比べ安全性が高く、かつ高吸水性樹脂に対する分解/劣化抑止能が高いものである。

【0047】該トロポロン誘導体としては、トロポロン、β-ツヤブリシン、γ-ツヤブリシン、β-ドラブリン及び6-イソプロピルトロポロン-4-カルボン酸メチル並びにそのナトリウム塩及びカリウム塩等が挙げられるが、これらの例示に限定されるものではない。また、これらのうち、就中β-ツヤブリシン及びγ-ツヤブリシンが好ましく用いられる。特にβ-ツヤブリシンは養育毛剤、歯磨、香料、外用剤、浴剤、シャンプー及びリンス等の香料として添加/使用されており、生体的に安全な化合物であるので好ましいものである。上記トロポロン誘導体としては、合成品又は半合成品を用い

ても良く、或いは上記トロポロン誘導体を含む天然産のヒバ油又はヒノキ抽出油等をそのまま用いても良く又はこれらを精製して用いても良い。これらのトロポロン誘導体は、各々単独で使用してもよく又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0048】本発明の高吸水性樹脂組成物は、上記の(A)成分及び(B)成分に加えて、含水ポリマーや含水ゲルのように水を含有していてもよい。また、水性分散液・乳液のように、水に上記高吸水性樹脂を分散・混合等して含有させることにより、水系組成物とすることもできる。また、必要に応じて、水溶性有機溶剤、界面活性剤、塩類、安定剤、酸化防止剤及び/又は防腐剤等の各種添加剤を添加することもできる。

【0049】本発明の高吸水性樹脂は、上記の(A)成分及び(B)成分を含んでいれば、その形態は如何なるものでもよいが、特に上記の(A)成分及び(B)の水性分散液・乳液の形態、上記の(A)成分及び(B)を固形のまま分散混合してなる混合系の形態、上記の

(B)成分に上記の(A)成分を含浸させてなる形態等が好ましく、就中上記(B)成分の内部に上記(A)成分を含有している形態が好ましい。

【0050】本発明の高吸水性樹脂組成物の調製方法としては、例えば、下記の例が挙げられる。

① 上記(A)成分及び(B)成分を共に固形のまま粉碎・混合する方法。

② 上記(A)成分の水溶液又は水分散液を上記(B)成分に含浸させ、次いで乾燥させる方法。

③ 上記(A)成分の親水性有機溶媒溶液を上記(B)成分に含浸させ、次いで乾燥させる方法。

④ 上記(A)成分の水又は有機溶媒溶液を上記(B)成分に塗布し、次いで乾燥させる方法。

⑤ 上記(A)成分を加熱・溶融させ、上記(B)成分に塗布し、次いで冷却させる方法。

⑥ 上記(A)成分と上記(B)成分とを水中で混合しそのまま用いる方法。

【0051】上述の通り、本発明の高吸水性樹脂組成物は、紙おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品といった衛生用品における吸水性物質として特に有用である。そのような吸収性物品においては、水透過性の表面シート、水不透過性の裏面シート及び該表面シートと該裏面シートとの間に介在する吸収体を具備してなる。吸収体としては、木材パルプを粉碎したフラッフパルプを用いることができ、これに本発明の高吸水性樹脂組成物を併用する。本発明の高吸水性樹脂組成物は、フラッフパルプと混合して用いてもよく、或いは吸収体の特定の部分、即ち上層部分、中層部分又は下層部分の何れかの部分にのみ層状に存在させてもよい。また、他の態様としては、熱可塑性樹脂、フラッフパルプ及び本発明の高吸水性樹脂組成物の混合物を熱処理したものを吸収体として使用することもできる。上述の通り、尿等の体液中に

はL-アスコルビン酸又はその塩等が含まれているので、体液を吸収した吸収性物品中の高吸水性樹脂は、かかる物質が原因となって劣化するが、本発明の如く吸収性物品における吸水性物質として本発明の高吸水性樹脂組成物を使用すれば、高吸水性樹脂の劣化は抑制される。従って、高吸水性樹脂の劣化に起因する、吸収した体液の逆戻り現象が起こりにくくなるので、紙おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品を夜間等の長時間安心して着用することができる。

【0052】

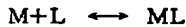
【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断らない限り、以下の実施例及び比較例における「%」は、「重量%」を表す。実施例及び比較例で使用した試薬は、一般に市販されている試薬である。ただし、N-アシル化グルタミン酸Na塩は味の素(株)製；アミソフトHS-21、β-ツヤブリシンとγ-ツヤブリシンとは高砂香料工業(株)製、クエン酸モノアルキルアミドNa塩、クエン酸モノアルキルエステルNa塩、クエン酸モノオレイルエステル、アルキルマロン酸、N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスバラギン酸及びモノアルキルリン酸エステル、モノオレイルリン酸エステル、N-アシル化アスバラギン酸K塩は、常法により合成したものをを用いた。実施例及び比較例で使用したキレート剤化合物について、そのCu塩の溶解度及びpKCuの値を表1に示す。

【0053】pKCuは、以下の操作によって求める。即ち、Cuイオン電極法(オリオン pH/イオン・アナライザー、Cuイオン電極)を用い、溶液は、0.1 Mトリエタノールアミン-塩酸(pH8)緩衝溶液を使用する。まず、CuCl₂・2H₂Oを用いて標準銅イオン緩衝溶液〔400、320、240、160、80

ppm (Cu⁺⁺換算)]を調製し、Cuイオン電極により検量線を作成する。次に、サンプル(0.1g秤量)をメスフラスコを用いて緩衝溶液(100ml)に溶解する。このサンプル溶液に、0.05MのCuCl₂・2H₂O緩衝溶液(pH8)をビュレットから0.6mlずつ滴下し、その時のCuイオン電極の電位を読み取る。滴定は、400ppm (Cu⁺⁺換算)相当の電位を越えるところまで行い、同時にブランクの測定も行う。電位から遊離Cuイオン濃度を算出し、その値に滴定による系の液量変化を補正する。サンプルに対して等モルのCuを加えた時に1:1モルの錯体を作るものとして、式1より算出する。

【0054】

【数1】



キレート安定定数 $K_{ML} = \frac{[ML]}{([M] - [ML])([L] - [ML])}$

[ML] : 金属キレート剤結合濃度

[M] : 遊離金属イオン濃度

[L] : 遊離キレート剤濃度

[M]_T : [M] + [ML]

[L]_T : [L] + [ML]

[M]_T = [L]_T のとき

[M] = [L]

[ML] = [L]_T - [L]

= [L]_T - [M]

$\therefore K_{ML} = ([L]_T - [M]) / [M]^2$

$\therefore pKCu = \log(K_{ML})$

= $\log \{ ([L]_T - [M]) / [M]^2 \}$ (1)

【0055】

【表1】

10

20

30

表 1

	アミノ基、カルボキシル基又はリン基の炭素原子数	Cu塩の溶解度 (25℃) (重量%)	pK Cu (25℃)
β-ツヤブリシン	—	<0.0001	7.9
γ-ツヤブリシン	—	<0.0001	7.9
アセチルアセトン	—	<0.0001	12.0
クエン酸モノアルキルアミド2Na塩	18 16	0.001 0.001	6.3 6.5
クエン酸モノアルキルエステル6塩	18	0.001	6.6
クエン酸モノオレイルエステル	18	0.001	6.4
アルキルマロン酸	16	0.001	5.1
N-アシル化N-アセチルグルタミン酸	18	0.001	4.4
N-アシル化グルタミン酸2Na塩	18	<0.0001	6.7
N-アシル化アスパラギン酸K塩	16	0.001	8.6
モノアルキルリン酸エステル	12	<0.0001	3.2
モノオレイルリン酸エステル	18	<0.0001	3.3
EDTA	—	>10	18.79
トリポリリン酸Na	—	1	6.8
クエン酸3Na	—	>10	5.2

【0056】以下の実施例及び比較例における試験方法及び評価方法は下記の通りである。

① 吸水量

高吸水性樹脂組成物約1gを大過剰の生理食塩水に分散し、十分膨潤させ、次いで80メッシュの金網で濾過し、得られた膨潤重量(W)を測定し、この値を未膨潤の、即ち初めの重量(W₀)で除して得られる値である。

吸水量(g/g) = W/W₀。

② 吸水速度

高吸水性樹脂組成物1gが3分間に吸収した生理食塩水の量(ml)をもって表した。

③ 安定性

種々の濃度のL-アスコルビン酸を含有した生理食塩水45gで1gの高吸水性樹脂組成物を膨潤させ、これをスクリー管に入れ、40℃の恒温槽中に置き、3時間後のゲルの様子を観察した。なお、実施例6～12及び比較例5～7においては、上記L-アスコルビン酸を含有した生理食塩水に加えて0.000004% (対生理食塩水)のCu²⁺も添加して促進試験とした。安定性評価の尺度は次の4段階とした。

◎：膨潤粒子は、流動性も曳糸性もなく、そのままの形状を示す。

○：膨潤粒子は、若干の流動性と曳糸性を有するが、そのままの形状を示す。

△：膨潤粒子は、溶解までには至らないが、流動性と曳糸性を有し、形状が不明瞭化する。

×：膨潤粒子は、一部が溶解し液状のものが見られ、半数以上の粒子は形状を残さない。

【0057】〔実施例1〕高吸水性樹脂(商品名：ボイズSA-20、花王株式会社製)100gを双腕型ニーダーに入れ、攪拌しながら、β-ツヤブリシン10%、1%、0.1%、0.01%、0.001%、0.0001%のエタノール溶液100gをそれぞれ加え、十分攪拌混合を行った。その後、減圧下にて乾燥させた。このようにして得られた高吸水性樹脂組成物について、吸水量、吸水速度及び安定性を評価した。その結果を表2に示す。

【0058】〔実施例2〕高吸水性樹脂(商品名：アクアリックCAW-4、(株)日本触媒製)100gを双腕型ニーダーに入れ、攪拌しながら、γ-ツヤブリシン10%、1%、0.1%、0.01%、0.001%、0.0001%の水溶液100gをそれぞれスプレー噴霧して攪拌混合を行い、該高吸水性樹脂に吸収させた。その後、減圧下にて乾燥させた。このようにして得られた高吸水性樹脂組成物について、吸水量、吸水速度及び安定性を評価した。その結果を表2に示す。

【0059】〔実施例3〕高吸水性樹脂(商品名：ボイズSA-20、花王株式会社製)100gを双腕型ニーダーに入れ、攪拌しながら、β-ツヤブリシンNa塩の10%、1%、0.1%、0.01%のエタノール溶液100gをそれぞれ加え、十分攪拌混合を行った。その後、減圧下にて乾燥させた。このようにして得られた高

吸水性樹脂組成物について、吸水量、吸水速度及び安定性を評価した。その結果を表2に示す。

【0060】〔実施例4〕高吸水性樹脂（商品名：ボイズSA-20、花王株式会社製）100gを双腕型ニーダーに入れ、攪拌しながら、クエン酸モノアルキルアミドNa塩（アルキル基の炭素原子数18）の10%、1%、0.1%、0.01%の水溶液100gをそれぞれ加え、十分攪拌混合を行い、該高吸水性樹脂に吸収させた。その後、減圧下にて乾燥させた。このようにして得られた高吸水性樹脂組成物について、吸水量、吸水速度及び安定性を評価した。その結果を表2に示す。

【0061】〔実施例5〕高吸水性樹脂（商品名：ダイヤウェット、（株）三菱油化製）100gを双腕型ニーダーに入れ、攪拌しながら、アセチルアセトン10%、1%のエタノール溶液10gをそれぞれ加え、十分攪拌混合を行い、該高吸水性樹脂に吸収させた。その後、減圧下にて乾燥させた。このようにして得られた高吸水性樹脂組成物について、吸水量、吸水速度及び安定性を評価した。その結果を表2に示す。

【0062】〔比較例1～3〕キレート剤化合物を添加しない高吸水性樹脂（ボイズSA-20：比較例1）、（アクアリックCA：比較例2）及び、（ダイヤウェット：比較例3）について、実施例1～5と同様に評価した結果を表3に示す。

【0063】〔比較例4〕高吸水性樹脂（商品名：ボイズSA-20、花王株式会社製）100gを双腕型ニーダーに入れ、攪拌しながら、クエン酸3Na塩1%、0.1%の水溶液100gをそれぞれ加え、十分攪拌混合を行い、該高吸水性樹脂に吸収させた。その後、減圧下にて乾燥させた。このようにして得られた高吸水性樹脂組成物について、実施例1～5と同様に評価した結果を表3に示す。

【0064】

【表2】

表 2

	キレート剤 添加量 (重量% 対樹脂)	レ-アスコビ 酸添加量 (重量% 対樹脂)	吸水量 (g/g)	吸水速度 (ml/g 3分)	安定性
実施例1	10	5.0	55.4	13.9	◎
	1	2.5	53.7	13.9	◎
	1	0.5	53.7	13.9	◎
	0.1	2.5	58.0	12.2	◎
	0.1	0.5	58.0	12.2	◎
	0.01	0.5	54.9	12.9	◎
	0.01	0.1	54.9	12.9	◎
	0.001	0.5	55.5	12.5	○
	0.0001	0.1	55.4	13.9	○
実施例2	10	5.0	53.5	15.8	◎
	1	2.5	53.8	15.2	◎
	0.1	2.5	54.9	12.9	◎
	0.1	0.5	54.9	12.9	◎
	0.01	2.5	54.2	14.2	◎
	0.01	0.5	54.2	14.2	◎
	0.001	0.5	53.8	13.5	○
	0.001	0.1	53.8	13.5	○
	0.0001	0.5	54.1	14.5	○
実施例3	1	1.0	55.4	11.6	◎
	0.1	0.5	54.9	10.6	◎
	0.01	0.5	54.3	14.9	◎
	0.001	0.1	55.5	13.5	○
実施例4	10	0.5	52.9	7.8	◎
	1	0.5	53.4	10.9	◎
	0.1	0.5	54.4	11.9	◎
	0.01	0.5	54.9	12.5	○
実施例5	1	0.5	68.4	16.5	○
	0.1	0.5	70.6	18.2	○

【0065】

【表3】

表 3

	キレート剤 添加量 (重量% 対樹脂)	レ-アスコビ 酸添加量 (重量% 対樹脂)	吸水量 (g/g)	吸水速度 (ml/g 3分)	安定性
比較例1	0	5.0	56.7	17.5	△
	0	2.5	56.7	17.5	△
	0	0.5	56.7	17.5	△
比較例2	0	5.0	54.0	28.7	×
	0	2.5	54.0	28.7	×
	0	0.1	54.0	28.7	△
比較例3	0	0.5	70.9	26.1	×
比較例4	1.0	0.5	55.7	17.2	△
	0.1	0.5	56.8	17.8	△

【0066】〔合成例1〕（高吸水性樹脂（I）、（I）の合成）

攪拌装置、還流冷却管、滴下漏斗及び窒素ガス導入管を具備する2L-4つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン

1150ml、エチルセルローズN-200（ハーキュレス社製）9.0gを仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、75℃まで昇温した。別にフラスコ中でアクリル酸150gを外部より冷却しつつ、イオン交換水200gに溶解した65.8gの98%水酸化ナトリウムで中和した。次いで、過硫酸カリウム0.33gを添加溶解した後、上記滴下漏斗に移した。これを上記4つフラスコに1時間かけて滴下した。滴下終了後も75℃に保持して30分間反応を続けた。この溶液中に分散している含水高吸水性樹脂を高吸水性樹脂（I）とする。その後、シクロヘキサンを減圧下に留去し、残った含水高吸水性樹脂を減圧下に乾燥し、粉末状の高吸水性樹脂を得た。これを高吸水性樹脂（II）とする。

【0067】〔実施例6～9〕高吸水性樹脂（I）100g（乾燥重量）を双腕型ニーダーに入れ攪拌しながら、クエン酸モノアルキルアミドNa塩（アルキル基炭素原子数16）の1%水溶液10g（実施例6）、N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸（アルキル基炭素原子数18）の2%水溶液25g（実施例7）、及びモノアルキルリン酸エステル（アルキル基炭素原子数12）の10%水溶液10g（実施例8）、モノオレイルリン酸エステル（アルケニル基炭素原子数18）の5%水溶液5g（実施例9）をそれぞれ加え、十分攪拌混合し、これらの水溶液を高吸水性樹脂（I）に吸収させた。次いで、加熱減圧下で乾燥させ、高吸水性樹脂組成物を得た。これらの高吸水性樹脂組成物について、吸水量、吸水速度及び安定性を評価した。その結果を表4に示す。

【0068】〔実施例10～12〕高吸水性樹脂（II）100gを双腕型ニーダーに入れ攪拌しながら、クエン酸モノアルキルエステルNa塩（アルキル基炭素原子数18）0.1gを水20gに溶解した水溶液（実施例10）、クエン酸モノオレイルエステル（アルケニル基炭素原子数18）0.5gを水50gに分散させた液（実施例11）及びアルキルマロン酸（アルキル基炭素原子数16）1gを水10gに分散させた液（実施例12）をそれぞれ加え、十分攪拌混合し、これらの溶液を高吸水性樹脂（II）に吸収させた。次いで、加熱減圧下で乾燥させ、高吸水性樹脂組成物を得た。これらの高吸水性樹脂組成物について、吸水量、吸水速度及び安定性を評価した。その結果を表4に示す。

【0069】〔実施例13〕クエン酸モノアルキルアミドNa塩（アルキル基炭素原子数16）の1%水溶液の量を20gに変えた以外は実施例6と同様にして高吸水性樹脂組成物を製造し、同様に評価を行った。その結果を表4に示す。

【0070】〔実施例14〕クエン酸モノアルキルアミドNa塩（アルキル基炭素原子数16）の1%水溶液の量を100gに変えた以外は実施例6と同様にして高吸水性樹脂組成物を製造し、同様に評価を行った。その結

果を表4に示す。

【0071】〔実施例15～16〕高吸水性樹脂（I）200g（乾燥重量）を双腕型ニーダーに入れ攪拌しながら、N-アシル化グルタミン酸2Na塩（アシル基炭素原子数18）の20%水溶液10g（実施例15）、又は、N-アシル化アスパラギン酸K塩（アシル基炭素原子数18）の10%水溶液5g（実施例16）を加え、十分に攪拌混合し、水溶液を高吸水性樹脂に吸収させた。次いで、加熱減圧下で乾燥させ、高吸水性樹脂組成物を得た。これらの高吸水性樹脂組成物について、吸水量、吸水速度、安定性を評価した。その結果を表4に示す。

【0072】〔比較例5～8〕高吸水性樹脂（I）100g（乾燥重量）を双腕型ニーダーに入れ攪拌しながら、エチレンジアミンテトラ酢酸-4Na塩0.1gを水10gに溶解した水溶液（比較例5）、及びトリポリリン酸Na塩0.1gに水10gに溶解した水溶液（比較例6）をそれぞれ加え、十分攪拌混合し、これらの水溶液を高吸水性樹脂（I）に吸収させた。次いで、加熱減圧下で乾燥させ、高吸水性樹脂組成物を得た。これらの高吸水性樹脂組成物について、実施例6と同様の方法で評価を行った。その結果を表4に示す。

【0073】〔比較例7〕キレート剤化合物を添加しない高吸水性樹脂（II）について、実施例6と同様の方法で評価を行った。その結果を表4に示す。

【0074】

【表4】

30

40

50

表 4

		キレート剤 添加量 (重量% 対樹脂)	L-アスコル 酸添加量 (重量% 対樹脂)	吸水量 (g/g)	吸 水 速 度 (ml/g 3分)	安 定 性
実 施 例	6	0.1	0.5	62	17.8	◎
	7	0.5	0.5	60	16.3	◎
	8	0.5	0.5	60	16.3	◎
	9	0.25	0.5	59	19.2	◎
	10	0.1	0.5	61	19.5	◎
	11	0.5	0.5	59	18.3	◎
	12	1.0	0.5	60	20.8	○
	13	0.2	0.5	60	17.2	◎
	14	1.0	0.5	59	14.5	◎
	15	1.0	0.5	60	18.6	◎
	16	0.25	0.5	61	19.7	○
	17	0.5	0.5	60	17.2	◎
比 較 例	5	0.1	0.5	62	22.4	△
	6	0.1	0.5	61	23.4	×
	7	0	0.5	61	23.1	×

*【0075】

【発明の効果】本発明の高吸水性樹脂組成物は、吸水性能に優れ、しかも過酸化水素やL-アスコルビン酸等のラジカル発生種及び鉄や銅等の遷移金属イオンが存在する水溶液又は水分存在下においても、高吸水性樹脂が劣化／分解等せずに安定に存在し得、且つ、生体系に対する安全性の高いものである。

10

20

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C08K 5/17
5/20
5/521
C08L 97/00

識別記号

KAY
KBA
KCB
LSW

片内整理番号

F I

技術表示箇所